

⑫特許公報(B2)

昭55-42380

(U.S.P. 4,150,987)

⑬Int.Cl.³G 03 G 5/04
H 01 L 31/08

識別記号

112

厅内整理番号

7265-2H
6655-5F

⑭公告 昭和55年(1980)10月30日

発明の数 1

(全11頁)

1

⑮電子写真材料

⑯特 願 昭53-109888

⑰出 願 昭53(1978)9月8日
公開 昭54-59143

⑲昭54(1979)5月12日

優先権主張 ⑳1977年10月17日㉑米国(U.S.)

㉒842431

㉓発明者 ハワード・ウォーレン・アンダーソン

アメリカ合衆国コロラド州ボルダーア・インガーソル・プレース5195

番地

㉔発明者 マイケル・トマス・ムーア

アメリカ合衆国コロラド州ロングモント・サウス・フランシス1317

番地

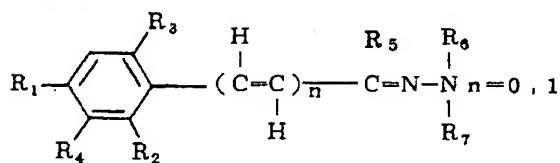
㉕出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

アメリカ合衆国 10504 ニューヨーク州アーモンク(番地なし)

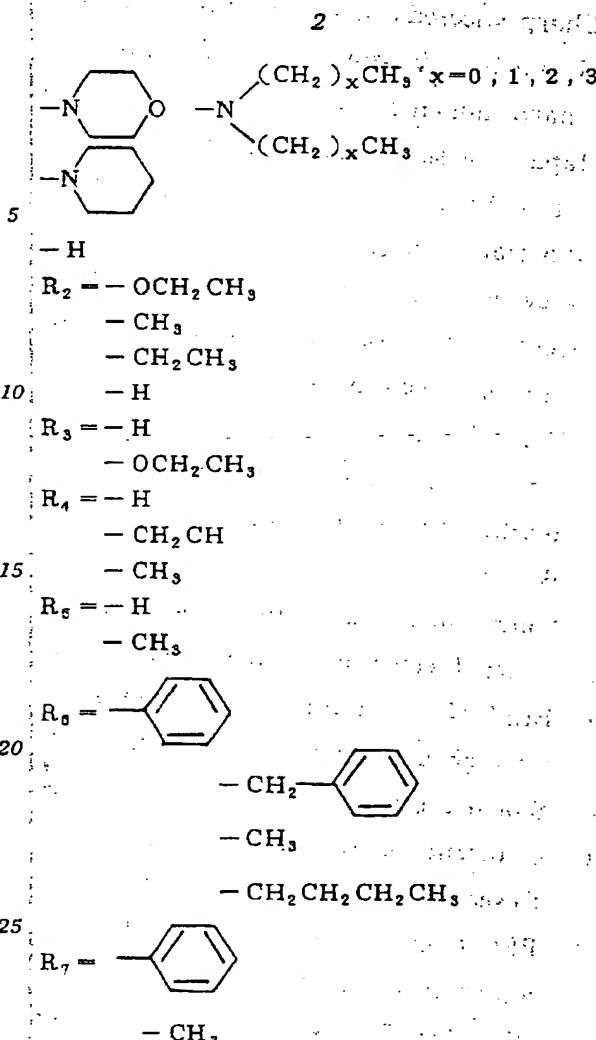
㉖復代理人 弁理士 順宮孝一

㉗特許請求の範囲

1 導電層と、科学放射に応答して電子と正孔の対を発生する電荷発生層と、該電荷発生層に隣接するp形電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層は下記の組成のヒドログン



但し

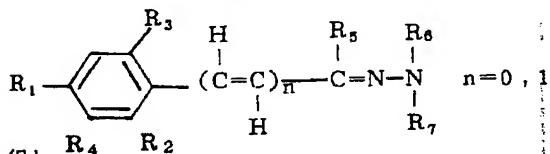
 $R_1 = -O(CH_2)_yCH_3 \quad y = 0, 1$  $R_7 =$ benzene ring $-CH_3$ R_6 及び $R_7 =$ 

3

であり、更に重合体結合剤を有し、電荷発生層における光電現象によつて発生された正孔を電荷輸送層の中を輸送して、材料の帶電面の局地的な選択的な放電をし易くした電子写真材料。

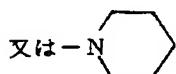
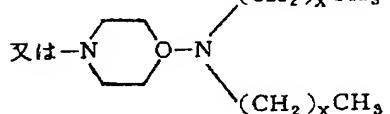
発明の詳細な説明

この発明は電子写真材料、特に下記の組成



$$R_1 = -O(CH_2)_yCH_3 \quad y=0, 1$$

$$(CH_2)_xCH_3 \quad x=0, 1, 2, 3$$



又は-H

$$R_2 = -OCH_2CH_3$$

又は-CH₃

$$R_3 = -CH_2CH_3$$

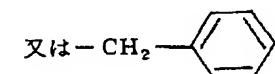
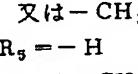
又は-H

$$R_4 = -H$$

$$R_5 = -H$$

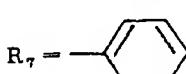
又は-CH₃

$$R_6 = -$$



又は-CH₃

$$R_7 = -$$



又は-CH₃

4



$$5 \quad R_6 \text{ 及び } R_7 =$$



10 のヒドラゾン材料を多重層光導電系の p 形電荷輸送層の活性材料として用いた電子写真材料に関する。

ゼログラフィの様な電子写真方法並びにその材料は勿論周知である。こういう方法は基本的には

15 暗い状態の下で通常絶縁性の板又は部材の上に一様な静電荷を形成する。その後、部材を像に応じて光に露出し、光の当たった部材の部分を導電性にして、静電荷を部材の表面から伝導する様にする。

この為、光の当らなかつた表面部分に帶電表面区

20 域の形で潜像が形成される。次に部材の表面上の静電潜像を反対の極性に帯電した粉末、即ちトナーに露出することによつて現像することが典型的である。このトナーは、トナーと反対の電荷との

25 親和力により、部材の帶電面に吸着される。部材の放電部分はトナーに対するこの様な親和力が全くない。こうして形成されたトナー像を紙の様な別の面に転写し、例えばトナーと混合した感圧性、感熱性等の接着剤によつてそれに接着する。

特に有用な電子写真部材は、化学放射に応答し
30 て電子と正孔の対を発生する電荷発生法をそれに隣接する p 形電荷輸送層と共に用いたものである。

選ばれた化学射に応答する数多くの電荷発生層が知られている。電荷輸送層は動作状態では化学放射に応答せず、電荷発生層からの正の電荷を、

35 使う特定の系に応じて、像が形成された負に帯電した輸送層の表面か、或いはその代りに正に帯電する系では導体に輸送するのに役立つ。米国特許第3837851号には、電荷輸送層内の活性材料として、トリアリール・ピラゾリン化合物を用いた電子写真プレートが記載されている。

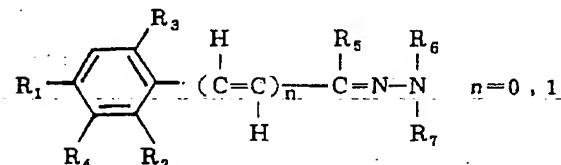
この発明の対象とするものとは性質の異なるヒドラゾンが主に化学放射に応答する材料として光導電体に使われて来た。米国特許第3717462号には、ヒドラゾン化合物のこういう使い方が記

5

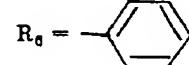
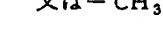
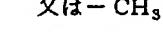
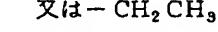
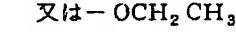
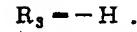
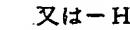
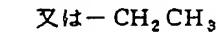
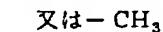
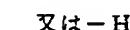
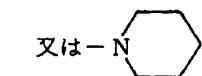
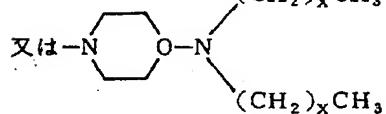
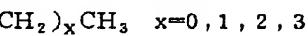
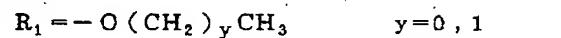
載されている。この他のヒドラゾン化合物の同様な使い方が米国特許第376584号に一般的に記載されている。

要約すれば、従来でも、離れた電荷発生層と共に電荷輸送層を使うことは知られていたが、電荷輸送層の中の活性材料として、一般的にヒドラゾン、特にこの発明のヒドラゾンを使うことを記載したものはない。他方、この発明の特定のヒドラゾンとは異なるヒドラゾンが、電荷輸送材料とは対照的に、光応答材料として使われてきた。

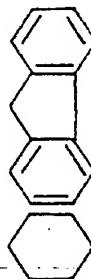
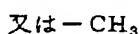
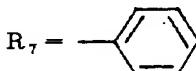
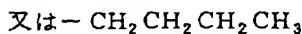
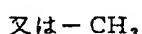
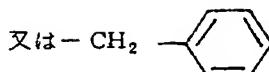
この発明は、多重層電子写真部材に従来得られなかつた驚くべき改良をもたらすものであるが、この電子写真部材は、導体と、大体普通通りの電荷発生層と、活性材料として下記の化学式



但し

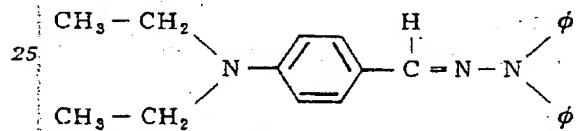


6

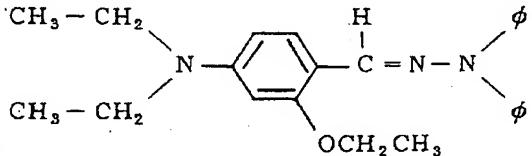


を持つヒドラゾンを含む、電荷発生層に隣接した新規なp形電荷輸送層とを基本的な部分とする。

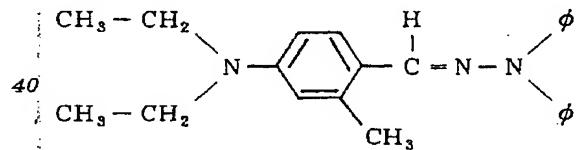
特に好ましい電荷輸送材料はp-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）である。即ち、



他の好ましい電荷輸送材料は、O-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち

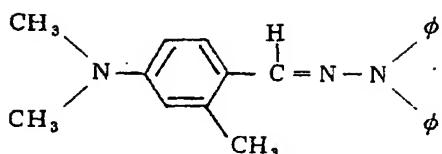


O-メチル-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち

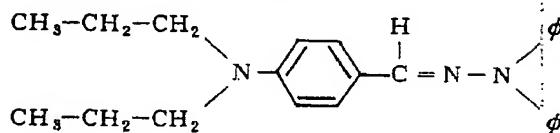


O-メチル-ジメチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち

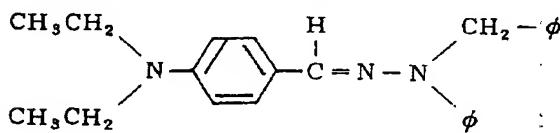
7



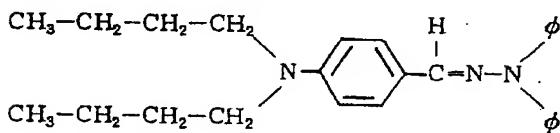
p-ジプロピルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



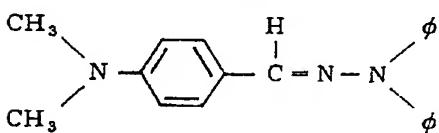
p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ベンジルフェニルヒドラゾン）、即ち



p-ジブチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



p-ジメチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



である。

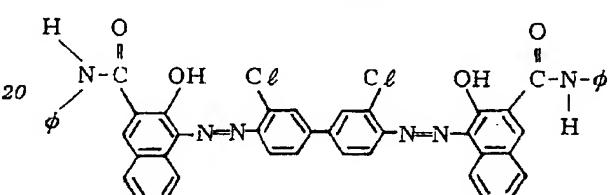
一般的に多重層電子写真部材は公知である。電荷発生層は有機又は無機のいずれであつてもよいが、それに入射する化学反応に応答して、電子と正孔の対を発生する。電荷支持層は自己支持であつてよいが、金属面を持つ重合体被覆の様な柔軟な支持体を使うことが望ましい。2軸配向のポリエチレン・テレフタレートが好ましい柔軟な支持体である。前に述べた様に、電荷発生層は、部材の選択的な放電をし易くする為に、導体と電気的に連絡していかなければならない。やはりこの発明の好ましい一つの面について言うと、アルミニ化マイラ（ポリエチレン・テレフタレート被膜）を使うのが便利であり、アルミニウムが導電層を構成する。電荷発生層は支持体の上に、導電層と接

8

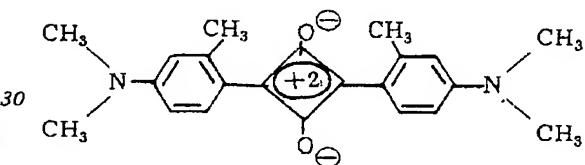
触させて形成することが好ましい。微妙ではないが、電荷発生層は一般的に厚さが0.05乃至0.20ミクロンである。無機の電荷発生材料としては、セレン、テルル及び周期律表のⅡb族及びⅥa族の化合物、即ちスルホ・セレン化物がある。有機の電荷発生材料として、シアニン化合物、ビスアゾ化合物又はフタロシアニン化合物が一般的に使える。スクアリツク・アシツド（squaric acid）から導いたメチン染料で構成される電荷発生材料を用いて有益な結果が得られる。

クロロジアン・ブルー、メチル・スクアリウム及びヒドロキシ・スクアリウムが特に好ましい電荷発生材料である。

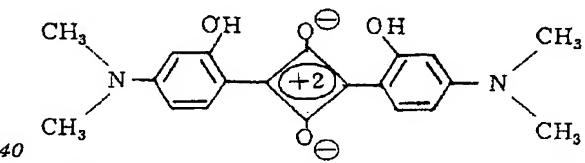
更に具体的に言うと、こういう好ましい材料は、4-4''-[(3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニリレン)ビス(アゾ)]-ビス]3-ヒドロキシ-2-ナフタリニド、即ち



2,4-ビース-(2-メチル-4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-シクロブタジエンジリウム-1,3-ジオレート、即ち



2,4-ビース-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-シクロブタジエンジリウム-1,3-ジオレート、即ち



であるが、以下これらを夫々クロロジアン・ブルー、メチル・スクアリウム及びヒドロキシ・スクアリウムと呼ぶ。

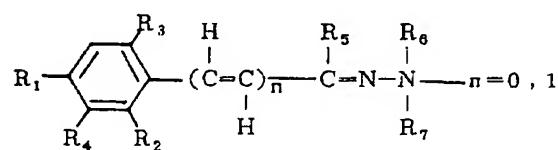
まとめて言えば、広範囲の無機及び有機電荷発

生材料がこの発明の電荷輸送材料と共に作用し得る。然し、電荷輸送材料は、この発明の大抵の実施例では、電荷発生材料を活性化する化学放射に對して實質的に透明でなければならないから、電荷発生材料が可視光及びそれより長い波長、即ち3900Åより長い波長の化学放射に応答することが好ましい。この条件は、電荷輸送材料が電荷発生材料と化学放射源との間に介在配置される、即ち、負の帯電系の好ましい実施例で重要である。然し、正の帯電系では、電荷発生材料は化学放射に直接的に露出させることができ、電荷輸送材料を電荷発生材料と導体との間に介在配置することが出来る。この場合、この発明の電荷輸送材料と共に使うには、可視光より短い波長で作用する化学放射源及び電荷発生材料が適している。

有機の電荷発生材料を用いるこの発明の好ましい実施例では、例えばメニスカス被覆、ドクターブレート被覆又は浸漬被覆を利用して、この材料を普通の様にメタライズした支持体の上に被覆する。支持体の上に接着層を設けて、それに対する電荷発生層の結合を助けることが好ましい。ポリエステル樹脂が好ましい接着層である。

この発明の新規な電荷輸送層は一番上の層又は露出層を形成する様に、電荷発生層の上に被覆することが好ましい。電荷輸送層の厚さは7乃至35ミクロンであることが好ましいが、これより厚手であつてもよく、7ミクロンより薄くても、即ち厚さが5ミクロンでも作用する。以下の説明はこの好ましい実施例の場合を主に扱うが、正の帯電系については、電荷輸送層を図面に示す様に、また後で説明する様に、電荷発生層と支持体との間に介在配置することが出来ることを承知されたい。

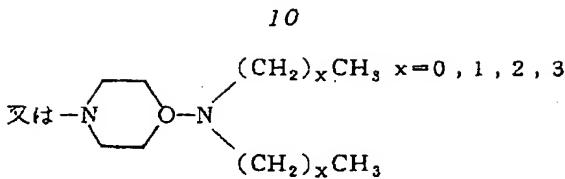
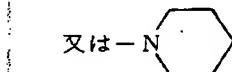
この発明のp形電荷輸送層の活性材料は、下記の層の構成を持つヒドラゾンである。



40

但し

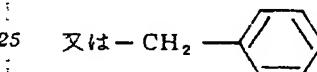
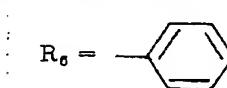
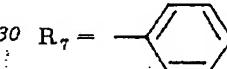
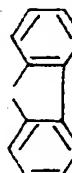
$$R_1 = -O(CH_2)_yCH_3 \quad y=0,1$$

5 R₁ =

又は-H

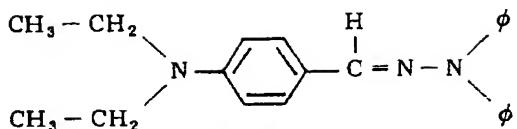
R₂ = -OCH₂CH₃又は-CH₃又は-CH₂CH₃

又は-H

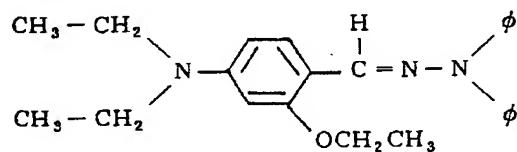
R₃ = -H又は-OCH₂CH₃R₄ = -H又は-CH₂CH₃又は-CH₃R₅ = -H又は-CH₃又は-CH₃又は-CH₂CH₂CH₂CH₃又は-CH₃R₆ 及び R₇ =

特に好ましい電荷輸送材料はp-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）である。即ち

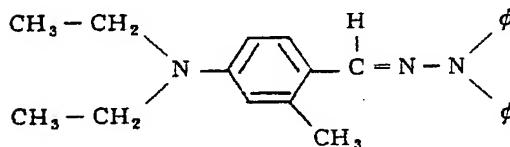
11



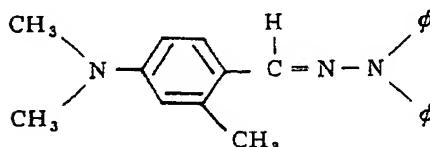
この他の好ましい電荷輸送材料はO-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



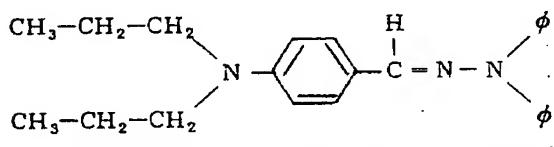
O-メチル-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



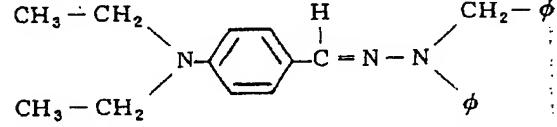
O-メチル-p-ジメチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



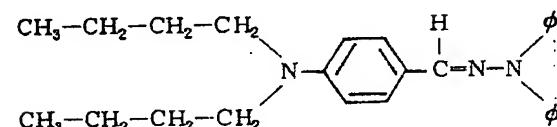
p-ジプロピルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ベンジルフエニルヒドラゾン）、即ち

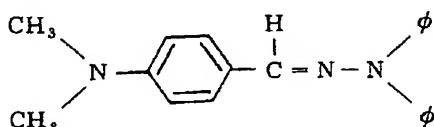


p-ジブチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



12

p-ジメチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）、即ち



である。使う時、ヒドラゾン材料を有機溶媒中で結合剤と混合し、電荷発生層の上に被覆し、強制空気オーブンの中で乾燥する。当業者には種々の重合体結合剤が考えられようが、典型的な結合剤としては、ポリカーボネート樹脂、即ちモバー・ケミカル・カンパニーから入手し得るM-60、グツトイヤーから入手し得るPE-200の様なポリエスチル樹脂及びローム・アンド・ハースから入手し得るA-11の様なアクリル樹脂がある。

他の種々の樹脂も以下挙げる様に作用し得る。これらの樹脂は、単独で使つても組合せで使つてもよいが、有機の溶媒（1種類又はそれ以上）、好ましくはテトラヒドロフラン及びトルエンと混合されるが、この他の適用な溶媒も当業者には容易に考えられよう。

当業者に自明の目的を達成する為に、潤滑、安定性、接着力増強、被覆性等の為の他の種々の成分を電荷輸送層に含めることが出来る。例えば、ダウ・コーニングからDC-200の商品名で入手し得る様なシリコーン・オイルが電荷輸送層の溶液内に含まれる。

次に図面について説明するが、図面全体にわたり、同様な構成要素並びに成分は同じ参照数字で表わしてある。第1図に多重層電子写真部材10が示されている。

部材10は電荷発生層12及び電荷輸送層14を含む。図示の様に、電荷輸送層14の表面に負の電荷が存在する。電荷発生層12の近くに、即ち導電層（図に示していない）に正の電荷が加えられる。化学放射16が区域18で電荷輸送層14を通過し、電荷発生層12に電子と正孔の対の電荷を発生させる様に誘発することが示されている。正孔が電荷輸送層14の表面にある負の電荷に引寄せられる。この為、第2図に示す様に、正孔が電荷輸送層14に注入され、その中を移動して区域18を放電させる。電荷輸送層14は実質的に負の電荷に対して絶縁材料である。この為、区域18に局地的な放電があるにとどまる。勿論、

13

電子は導電層（図に示していない）にある正の電荷に引寄せられる。

第3図及び第4図でも同様な結果が示されている。然し、部材10'は同じ層を含むが、構成が異なる。電荷発生層12は正に帯電し、化学放射16に直接的に露出される。電荷輸送層14が電荷発生層12と、普通は導電層（図に示していない）に担持される負の電荷との間に介在配置される。この場合も化学放射16が電子と正孔の対の電荷を発生する。電荷発生層12の区域18が電子によって放電させられ、対応する正孔が、負の電荷の引力に応答して、電荷輸送層14の中を通過する。部材10'は、化学放射16が電荷輸送層14を通過しなくてもよいという利点があるが、電荷発生層12は保護されない。

この他の実施例も考えられるが、図には示していない。例えば、第1図の部材10は、反対側から即ち導電性を介して化学放射に露出してもよい。

この発明の好ましい実施例を当業者が実施することが出来る様に、並びにこの発明の他に使える変形を例示する為に、以下例を挙げるが、ここに挙げる例は作用し得る全ての組合せを網羅するものではなく、或いは当業者に明白な種々のこの代りの構成要素を特定するものではない。

例 1

この発明に適切な支持体を調製する為、アルミニ化マイラ（ポリエチレン・テレフタレートのジユポン社の商標）の基板を、9対1の比（固体重量%で0.7%対1.4%）のテトラヒドロフラン・トルエン溶媒系に溶解したポリエステル樹脂（グツトイヤーから入手し得るPE200）の溶液で被覆した。ポリエステル被覆はメニスカス被覆にし、強制空気オーブン内で乾燥した。次にエチレンジアミン、カーブチルアミン及びテトラヒドロフランの重量比1.2対1.0対2.2の混合物の中にクロロジアン・ブルー（固体重量0.73%）を溶解した。次にクロロジアン・ブルーに対して2.3重量%の量のシリコーン・オイル（ダウ・コーニングからDC-200の商品名で入手し得る）を添加した。こうして得られた溶液をポリエステル被覆の基板にメニスカス被覆し、この結果得られた被覆基板を強制空気オーブン中で乾燥した。こうして割合普通通りのクロロジアン・ブルーの電荷発生層がやはり普通のポリエステル支持体の上に作

14

られた。

この発明の新規な電荷輸送層を形成する為、ポリカーボネート樹脂結合剤（モバー・ケミカル・カンパニーから入手し得るM-60）7.6グラム、ポリエステル樹脂（グツトイヤーから入手し得るPE-200）3.60グラム及びアクリル樹脂（ローム・アンド・ハースから入手し得るA-11）2.25グラムをテトラヒドロフラン及びトルエン溶媒86.5グラム中で混合した。溶媒の重量比は約9対1である。次にこの発明の好ましいドラゾン、即ちp-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）9.0グラムをシリコーン・オイル（DC-200）0.02グラムと共に添加した。選ばれた被覆方法に適切になる様に、粘度を調節する為、この後付加的なテトラヒドロフランを添加することが出来る。今の例では、こうして得られた溶液を上に述べた様にして形成された電荷発生層の上にメニスカス被覆し、被膜全体を強制空気オーブン中で再び乾燥して、多重層電子写真部材を形成した。この電子写真部材を試験する為、最初のその表面を暗所で-870ボルトに充電し、帶電した電子写真部材を商業的な電子写真装置に典型的に用いられる様な光に対し、光強度の種々の状態で露出し、この状態に454ミリ秒おいた後、部材を-150ボルトの電圧まで放電させるのに必要な光強度を測定した。この例の部材は、この放電に1.10マイクロジュール/cm²を必要とする事が判つた。この値は正孔の輸送がすぐれていることを表わす。この例と略同一の電子写真部材を商業用に設計された複写機で試験した結果、電荷の輸送、トナーの膜化に対する抵抗力、物理的な耐疲労性、電気的及び物理的な特性の長期安定性、及び低温動作の点で、すぐれた結果が得られた。

例 2a乃至2f

輸送層の樹脂を変え、その量も変えて、例1と同様な多重層電子写真部材を調製した。

結合剤樹脂

例	M-60 (グラム)	PE-200 (グラム)	A-11 (グラム)
2a	1.3.5	0	0
2b	0	1.3.5	0
2c	9.0	2.25	2.25

15

例	M-60 (グラム)	PE-200 (グラム)	A-11 (グラム)
2d	10.12	2.25	1.13
2e	9.90	3.60	0
2f	7.65	2.25	3.60

例1に述べた様な試験により、下記の結果が得られた。

例	放電応答時 間 (ミリ秒)	暗所電圧 放電電圧	露 出 (マイクロジョ ール/cm ²)
2a	454	-870 -150	1.38
2b	454	-870 -150	1.34
2c	454	-870 -150	1.10
2d	454	-870 -150	5
2e	454	-870 -150	1.10
2f	454	-870 -150	1.03

例 3

唯一の結合剤としてのアクリル樹脂(A-11) 14.5グラムp-ジエチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)14.5グラムを含む輸送層溶液を使う他は、例1と同様にして、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、454ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、3.0マイクロジョール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

例 4

使つたアクリル樹脂が、アクリル樹脂A-11ではなく、ローム・アンド・ハースから入手し得る特許権の設定された樹脂であるB-50であることを別にすれば、例1と同様にして多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、4.54ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.16マイクロジョール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

例 5 a 乃至 5 e

ポリエステル樹脂PE-200の代りに、同じ量であるが、下記のポリエステル樹脂を使う他は例2eと同様な多重層電子写真部材を調製した。

例	ポリエステル
5a	PE-222(グツドイヤー)
5b	49000(ジユポン)

16

例	ポリエステル
5c	PE-207(グツドイヤー)
5d	VPE5545(グツドイヤー)
5e	PE307(グツドイヤー)

5 いずれの場合も、例2と略同様な結果が得られた。

例 6 a 乃至 6 k

最初の接着剤被覆をポリエステル(PE-200)の代りに下記の樹脂を同量使つて調製する他は、例1と同様に多重層電子写真部材を調製した。各部の部材は-870ボルトまで充電し、146ミリ秒で-150ボルトまで放電させた。下記の光エネルギー(マイクロジョール/cm²単位)が必要であつた。

例	商品名	樹 脂	露 出 エネルギ
6a	PE-222	ポリエステル	1.14
6b	PE-207	ポリエステル	1.28
6c	49000	ポリエステル	1.28
6d	A-11	アクリル	1.34
6e	B-66	アクリル	1.51
6f	M-60	ポリカーボ ネート	1.48
6g		ポリスルホン	1.36
6h	15195S	ホルムバール	1.28
6i	B-72A	ブトバール	1.22
6j	PE-76	ホルムバール	1.26
6k		ポリビニル・ カルバゾール	1.23

例 7 a 及び 7 b

例7aでは、輸送層溶液にp-ジエチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)5.78グラムを使い、例7bでは、同様にその7.2グラムを使つた他は、例2eと同様に多重層電子写真部材を調製した。例1と同じ放電電圧及び放電応答時間で試験したところ、例7aの部材は1.4マイクロジョール/cm²の光エネルギーを必要とし、例7bの部材は1.3マイクロジョール/cm²の光エネルギーを必要とすることが判つた。

例 8

電荷輸送層溶液に13.5グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)を使う他は、例2aと同様に多重層電子写真部材を調製した。例1と同じ様に試験したところ部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボ

17

ルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させることに、1.37マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であった。

例 9

電荷輸送層溶液に20.25グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）を使った他は、例2aと同様に多重層電子写真部材を調製した。例1に述べる様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させることに、1.37マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であった。

例 10a乃至10d

電荷輸送層溶液に下記の別のヒドラゾン化合物を同量使う他は、例2aと同様にして多重層電子写真部材を調製した。

例

- 10a O-メチル-p-ジメチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）
- 10b O-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）
- 10c O-メチル-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）
- 10d p-ジメチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）

下記の結果が得られた。

例	放電応答時間	暗所電圧	放電電圧	露光エネルギー
	(ミリ秒)	(V)	(V)	(マイクロジュール/cm ²)
10a	146	-800	-190	1.71
10b	146	-800	-190	1.24
10c	146	-800	-190	1.64
10d	146	-800	-190	1.65

例 11a乃至11c

13.5グラムの下記のヒドラゾンを輸送層溶液に使う他は、例2aと同様にして多重層電子写真部材を調製した。

例

- 11a O-メチル-p-ジメチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）
- 11b O-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）
- 11c O-メチル-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）

18

アルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）

下記の結果が得られた。

例	放電応答時間	暗所電圧	放電電圧	露光エネルギー
	(ミリ秒)	(V)	(V)	(マイクロジュール/cm ²)
11a	146	-870	-150	1.56
11b	146	-870	-150	1.21
11c	146	-870	-150	1.60

例 12a乃至12c

輸送層溶液が6.75グラムのポリエステル樹脂（PE-200）、6.75グラムのポリカーボネート樹脂（M-60）及び13.5グラムの下記のヒドラゾン化合物を含む他は、例1と同様にして多重層電子写真部材を調製した。

例

- 12a p-ジメチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）
- 12b p-ジプロピルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）
- 12c p-ジブチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）

下記の結果が得られた。

例	放電応答時間	暗所電圧	放電電圧	露光エネルギー
	(ミリ秒)	(V)	(V)	(マイクロジュール/cm ²)
12a	146	-800	-190	1.81
12b	146	-800	-190	0.92
12c	146	-800	-190	1.51

例 13

例1と全般的に同様に、1ミリリットルのエチレンジアミン、5ミリリットルのプロピルアミン及び24ミリリットルのテトラヒドロフランの溶液混合物中の1グラムのヒドロキシ、スクアリウムをアルミニ化ポリエステル基板（マイラー）の上にメニスカス被覆し、電荷発生層を形成して乾燥した。この被覆した支持体の上に、テトラヒドロフラン及びトルエンの9対1の混合物中に溶解した8.12グラムのポリカーボネート樹脂（M-60）及び8.12グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド（ジフェニルヒドラゾン）の溶液をメニスカス被覆して、この発明の新規な輸送層を形成し、乾燥して多重層電子写真部材を形成

19

した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.40マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

例 14

輸送層溶液に0-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒド(ジフェニルヒドラゾン)を使つた他は、例13と同様にして多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.02マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

例 15

電荷発生層溶液が0.85グラムのヒドロキシ・スクアリウム及び0.15グラムのメチル・スクアリウムを含む他は、例13と同様に、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、0.86マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

例 16

電荷発生層溶液が0.85グラムのヒドロキシ・スクアリウム及び0.15グラムのメチル・スクアリウムを含み、電荷輸送層溶液が8.12グラムのポリカーボネート樹脂(M-60)及び5.42グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド(ジフェニルヒドラゾン)を含む他は、例13と同様にして、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べるように試験したところ、部材を-870ボルトの暗所電圧から-150ボルトまで、146ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、1.10マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

例 17

電荷発生層(真空蒸着のセレン及びテルルで形成した)の上に、6.75グラムのポリエステル樹

20

脂(P-E-200)、6.75グラムのポリカーボネート樹脂(M-60)及び13.5グラムのp-ジエチルアミノベンズアルデヒド(ジフェニルヒドラゾン)の溶液から電荷輸送層を被覆することにより、多重層電子写真部材を調製した。例1に述べた様に試験したところ、部材を-800ボルトの暗所電圧から-300ボルトまで、454ミリ秒の放電応答時間で放電させるのに、2.0マイクロジュール/cm²の光エネルギーが必要であつた。

上に挙げた例から、この発明のp形電荷輸送系がいろいろな種類の樹脂結合剤並びにここに挙げた様な種類の相当数のヒドラゾン化合物と共に作用し得ることは明らかである。有機及び無機の両方の電荷発生層がこの発明の電荷輸送層と共に使うに適しており、従来公知の様に、溶媒、重合体結合剤等の種々の組合せを使うことが出来る。比較的高い濃度で使つた時、或るヒドラゾンは結晶化を生ずる傾向があり、この為電荷輸送作用が劣化する。然し、使う量を減らせば有効な結果が得られる。こういう調整は当業者が容易に行なうことが出来る。

この発明の電荷輸送層を用いた電子写真部材はいろいろな温度で、感度、特に低温に於ける感度、隣接層に対する接着力並びに物理的な耐疲労性の釣合いがうまくとれている。部材は経年変化も良好で、トナーの膜化に対し著しい抵抗力を持つことが判つた。

図面の簡単な説明

第1図はこの発明の好ましい実施例の電荷発生層及び電荷輸送層を示す簡略断面図で、化学放射に対して負に帯電した部材を露出した時の応答を示している。第2図は第1図と同様な図であるが、部材の表面上に生ずる負の電荷を示している。第3図は第1図と同様な図で、正に帯電した部材を示している。第4図は第2図と同様な図で、正に帯電した部材の表面上に生ずる正の電荷を示している。

12……電荷発生層、14……電荷輸送層。

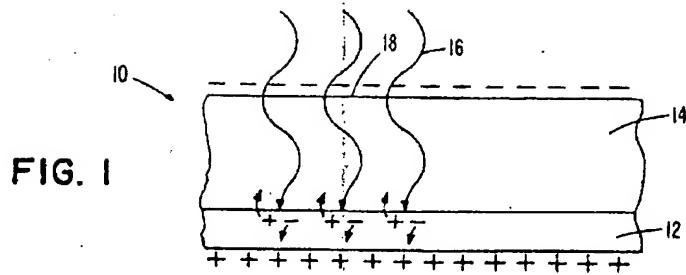


FIG. 1

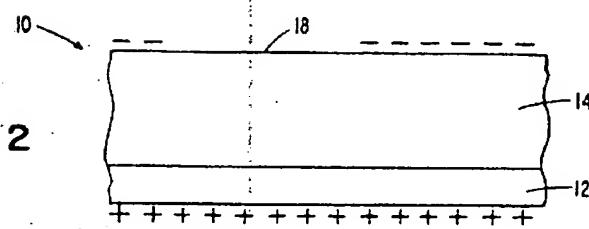


FIG. 2

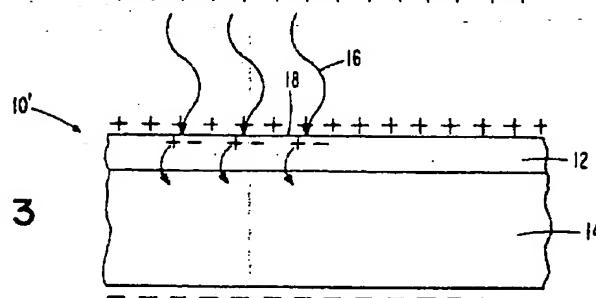


FIG. 3

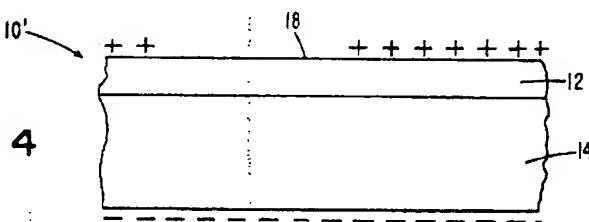


FIG. 4

昭 60 12.25 発行

昭和53年特許願第109888号(特公昭55-42380号、昭55.10.30発行の特許公報
6(2)-48〔48〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1283674号

Int.C1.4 識別記号 庁内整理番号
G 03 G 5/04 112 7381-2H
H 01 L 31/08 7733-5F

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 導電層と、科学放射に応答して電子と正孔の対を発生する電荷発生層と、該電荷発生層に隣接するp形電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層は、p-ジエチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)、O-エトキシ-p-ジエチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)、O-メチル-p-ジエチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)、O-メチル-p-ジメチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)、p-ジエチルアミノベンズアルデヒドー(ベンジルフェニルヒドラゾン)、p-ジブチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)よりなる群から選ばれた1つ及びp-ジメチルアミノベンズアルデヒドー(ジフェニルヒドラゾン)よりなる群から選ばれた1つであり、更に重合体結合剤を有し、電荷発生層に於ける光電現象によつて発生された正孔を電荷輸送層の中を輸送して、材料の帯電面の局地的な選択的な放電をし易くした電子写真材料。」と補正する。

昭和53年特許願第99949号(特公昭58-24785号、昭58.5.23発行の特許公報
6(2)-26〔206〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1283833号

Int.C1.4 識別記号 庁内整理番号
G 03 G 15/04 6830-2H

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 一様帯電された記録媒体面上に静電潜像を形成するための潜像形成装置を少なくとも2組備えた電子写真式複写プリンタであつて、第1番目の潜像形成装置は該装置により露光した受光部においても第2番目の潜像形成装置が書き込み可能な表面電位を残して上記記録媒体面上の電荷を除去し次いで残る電荷を第2番目若しくは第2番目以降の潜像形成装置で除去することにより静電潜像を形成するように構成したことを特徴とする電子写真式複写プリンタ。
2 記録媒体として光導電体を用い、第1および第2潜像形成装置として各々露光型複写記録装置および記録書き込み用光学装置を具備したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真式複写プリンタ。」と補正する。